



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE  
JANEIRO**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**



**institutodequímica**  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA GEL QUIMICAMENTE  
MODIFICADA COM O GRUPO HALOGENETO 3-CLOROPROPIL**

**LUDMILA RODRIGUES DA SILVA**

**RIO DE JANEIRO  
2012**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Ludmila Rodrigues

Síntese e caracterização de sílica gel quimicamente modificada com grupo halogeneto 3-clororopil. - Rio de Janeiro, 2012.

Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade  
Federal Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Química - IQ, 2012.

Orientador: Emerson Schwingel Ribeiro

1. Sílica Gel Modificada
2. Organofuncionalização
3. Infravermelho de Materiais com Si
4. RMN  $^{29}\text{Si}$
5. Análise BET
6. Ultravioleta Visível
7. Oxigênio singlete

I. Universidade Federal do Rio de Janeiro – IQ

II. Projeto final

**LUDMILA RODRIGUES DA SILVA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA GEL QUIMICAMENTE  
MODIFICADA COM O GRUPO HALOGENETO 3-CLOROPROPIL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao  
Instituto de Química da Universidade Federal do  
Rio de Janeiro como requisito parcial para obtenção  
do diploma de Químico com Atribuições  
Tecnológicas.

Orientador Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro

RIO DE JANEIRO  
2012



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA GEL QUIMICAMENTE  
MODIFICADA COM O GRUPO HALOGENETO 3-CLOROPROPIL**

**LUDMILA RODRIGUES DA SILVA**

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovada por:

---

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro, IQ/UFRJ – orientador.

---

Prof. Dr. Luiz Fernando Brum Malta, IQ/UFRJ

---

Prof. Dr. Roberto Salgado Amado, IQ/UFRJ

Rio de Janeiro

2012

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial a minha mãe Lilian, minhas irmãs Camila e Monique e ao meu namorado Luciano, pelo apoio e incentivo.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal, em especial agradeço a algumas pessoas que contribuíram para construção deste trabalho.

Ao professor Emerson Schwingel Ribeiro, pelo tempo despendido na orientação deste projeto.

Ao grupo do professor Rodrigo José Corrêa, a professora Rosane San Gil e ao grupo de análises do Departamento de Química Inorgânica do instituto de química da UFRJ; especialmente a Leonice Silva pelas análises realizadas.

Aos meus amigos do laboratório 638 Bruna e Cristiano pelo incentivo, a minha amiga Tati M. Pessanha pela dedicação para comigo em espectroscopia e termodinâmica estatística ao meu grande amigo Rafael com quem dividi minhas angústias e inseguranças durante a graduação.

A minha família pelo apoio incondicional e especialmente ao meu namorado Luciano que esteve ao meu lado por todos estes anos, sendo meu namorado, amigo, pai, conselheiro pelo amor e dedicação e confiança em mim depositados

**RESUMO**  
**PROJETO DE CURSO**

**TÍTULO:** SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA SILICA GEL QUIMICAMENTE MODIFICADA COM O GRUPO HALOGENETO 3-CLOROPROPIL

**ALUNA:** Ludmila Rodrigues da Silva

**ORIENTADOR:** Emerson Schwingel Ribeiro, DQI-Instituto De Química-UFRJ

A sílica gel organofuncionalizada vem sendo amplamente estudada nos últimos anos em função desse material apresentar características bastante interessantes como estabilidade química, alta rigidez, baixo intumescimento quando imerso em solvente, possibilidade de inúmeras modificações químicas, as quais, por sua vez, propiciam a síntese de novos materiais destinados a diversas aplicações como síntese de catalisadores heterogêneos, sensores eletroquímicos, fases estacionárias para obtenção de colunas cromatográficas, materiais adsorventes para íons metálicos em soluções, entre outros. Este trabalho teve como objetivo a organofuncionalização da sílica gel com o grupo 3-cloropropil. Para tal, 3-cloropiltrimetoxissilano foi utilizado como agente modificador e a caracterização foi realizada por meio das técnicas de espectroscopia de infravermelho, espectroscopia no ultravioleta visível, análise superficial específica ( $S_{BET}$ ) e ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$ . Além da síntese e caracterização, foi testada uma aplicação da sílica modificada com o grupo 3-cloropropil na imobilização do corante rosa bengala. Por fim, realizou-se análise fotoquímica com o material modificado com o corante rosa bengala para verificar a geração de oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ), mostrando a possibilidade da futura aplicação desse material em terapia fotodinâmica.



## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Esquema da estrutura da sílica gel  | 2  |
| Figura 2: Esquema da remoção da água de hidratação da sílica  | 3  |
| Figura 3: estrutura do 3-cloropropiltrimetoxissilano  | 3  |
| Figura 3: estrutura da rosa bengala   | 4  |
| Figura 4: Representação do funcionamento da TFD   | 5  |
| Figura 5: Diagrama esquemático do equipamento de infravermelho  | 7  |
| Figura 6: Esquema básico de um instrumento para medir absorção em um sistema de feixe simples   | 9  |
| Figura 7: Esquema básico de um instrumento para medir absorção em um sistema de feixe duplo   | 9  |
| Figura 8 – (a) Procedimento geral de organofuncionalização de sílica gel.<br>(b) Esquema de síntese da imobilização do agente modificador (3-Cloropropiltrimetoxissilano) | 12 |
| Figura 9 – Espectro de infravermelho da sílica nanométrica  | 16 |
| Figura 10 – Espectro de infravermelho da sílica nanométrica organofuncionalizada  | 17 |
| Figura 11 - Sílica nanométrica organofuncionalizada imobilizada com rosa bengala  | 17 |
| Figura 12: Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ da sílica nanométrica ( $\text{SiO}_2$ )  | 18 |

|  |           |
|--|-----------|
| Figura 13: Espectro de RMN –mas <sup>29</sup> Si   | <b>19</b> |
| Figura 14: Espectro de RMN –mas <sup>29</sup> Si   | <b>19</b> |
| Figura 15- curva de absorção no UV-Vis, da sílica organofuncionalizada e da sílica organofuncionalizada com o corante. | <b>21</b> |
| Figura 16 - medida de oxigênio singlete  | <b>22</b> |

## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 Principais características das técnicas de RMN $^{29}\text{Si}$ .....                 | 14 |
| Tabela 2: Bandas do espectro de IV e suas respectivas interpretações.....                      | 16 |
| Tabela 3: Picos do espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ MAS e suas respectivas interpretações..... | 20 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RMN - Ressonância Magnética Nuclear.

BET- *Brunauer-Emmett-Teller*.

BJH - *Barret-Joyner-Halenda*

UV-Vis - Ultravioleta Visível

IV- Infravermelho

SilCl - Sílica nanométrica modificada com o grupo 3-cloropropil.

SilCl - RB Sílica nanométrica funcionalizada imobilizada com corante rosa bengala

SiO<sub>2</sub> - Sílica nanométrica.

RB - Rosa Bengala

TFD - Terapia Fotodinâmica

## SUMÁRIO

|              |   |             |
|--------------|---|-------------|
|              | <b>Resumo</b>   | <b>VII</b>  |
|              | <b>Índice de figuras</b>  | <b>VIII</b> |
|              | <b>Índice de tabelas</b>  | <b>X</b>    |
|              | <b>Lista de abreviatura e símbolos</b>                                      | <b>XI</b>   |
|              | <b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>  | <b>1</b>    |
| <b>1.1</b>   | <b>Sílica gel</b>   | <b>1</b>    |
| <b>1.2</b>   | <b>Organofuncionalização</b>  | <b>2</b>    |
| <b>1.3</b>   | <b>Agente modificador 3-cloropropiltrimetoxissilano</b>                     | <b>3</b>    |
| <b>1.4</b>   | <b>O corante rosa bengala</b>   | <b>4</b>    |
| <b>1.5</b>   | <b>Terapia fotodinâmica</b>   | <b>5</b>    |
| <b>1.6</b>   | <b>Espectroscopia por radiação infravermelha</b>                            | <b>6</b>    |
| <b>1.7</b>   | <b>Ressonância magnética nuclear (RMN) de <math>^{29}\text{Si}</math></b>   | <b>7</b>    |
| <b>1.8</b>   | <b>Análise da área superficial e distribuição de tamanho de poros (BET)</b> | <b>8</b>    |
| <b>1.9</b>   | <b>Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis)</b>                      | <b>8</b>    |
| <b>1.10</b>  | <b>Fosforimetria</b>  | <b>9</b>    |
|              | <b>CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS</b>   | <b>10</b>   |
|              | <b>CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL</b>                                      | <b>10</b>   |
| <b>3.1</b>   | <b>Materiais e Métodos</b>  | <b>10</b>   |
| <b>3.1.1</b> | <b>Reagentes e Solventes</b>  | <b>10</b>   |
| <b>3.1.2</b> | <b>Propriedades Químicas da Sílica nanométrica</b>                          | <b>11</b>   |
| <b>3.2</b>   | <b>Secagem do Tolueno</b>   | <b>11</b>   |
| <b>3.3</b>   | <b>Organofuncionalização da sílica nanométrica</b>                          | <b>11</b>   |
| <b>3.4</b>   | <b>Imobilização do corante Rosa Bengala</b>                                 | <b>12</b>   |
| <b>3.5</b>   | <b>Caracterização por espectroscopia no infravermelho</b>                   | <b>13</b>   |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>3.6</b> | <b>Caracterização por RMN <math>^{29}\text{Si}</math> aplicado a estado sólido</b> | <b>13</b> |
| <b>3.7</b> | <b>BET</b>   | <b>14</b> |
| <b>3.8</b> | <b>Caracterização por UV-Vis</b>   | <b>15</b> |
| <b>3.9</b> | <b>Fosforimetria</b>   | <b>16</b> |
|            | <b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>   | <b>15</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Bandas características dos materiais (IV)</b>                                   | <b>15</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Bandas de funcionalização por RMN <math>^{29}\text{Si}</math></b>               | <b>18</b> |
| <b>4.3</b> | <b>Espectros na região UV-Vis dos materiais SilCl e SilCl-RB</b>                   | <b>20</b> |
| <b>4.4</b> | <b>Área superficial, tamanho e distribuição de poros</b>                           | <b>21</b> |
| <b>4.5</b> | <b>Oxigênio Singlete</b>   | <b>21</b> |
|            | <b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES</b>   | <b>22</b> |
|            | <b>Referências Bibliográficas</b>  |           |

## **1 - Introdução**

A sílica gel é um suporte inorgânico que vem sendo utilizado para diversas finalidades em função de apresentar características bastante interessantes como estabilidade química, alta rigidez mecânica, baixo intumescimento quando imerso em solvente e a possibilidade de inúmeras modificações químicas. Estas, por sua vez, propiciam a síntese de novos materiais destinados a diversas aplicações como síntese de catalisadores heterogêneos, sensores eletroquímicos, fases estacionárias para obtenção de colunas cromatográficas, materiais adsorventes para íons metálicos em soluções, entre outros. O presente trabalho propõe a síntese de sílica organofuncionalizada com o grupo 3-cloropropil e posterior imobilização do corante rosa bengala, para geração de oxigênio singlete, para que em trabalhos futuros este material possa ser aplicado em terapia fotodinâmica e utilizado como um composto fotossensibilizador utilizado no combate a doenças como câncer. Neste capítulo serão abordados conceitos gerais para um bom entendimento deste trabalho.

### **1.1 - Sílica gel**

A sílica gel é um típico polímero inorgânico que se apresenta como um sólido amorfo, ou seja, um sólido sem ordenação espacial a longa distância, porém, com algumas regiões micro cristalinas. Sua geometria é tetraédrica, onde cada átomo de silício, que possui hibridização  $sp^3$ , se encontra ligado a quatro átomos de oxigênio e cada oxigênio é comum a dois tetraedros, tendo a ligação Si-O par completo de elétrons, (Ribeiro E.S.,1999)

A sílica possui dois tipos de grupos terminais, os grupos siloxanos (Si-O-Si) que se encontram mais no interior da sílica e os grupos silanóis (Si-OH) que se encontram na superfície. Os grupos silanóis se dividem em silanol vicinal e silanol geminal. A estrutura da sílica gel pode ser observada na Figura 1(Prado, A.G.S. e Faria, E.A, 2007).

Sendo que os grupos silanóis por serem fracamente ácidos, estes são determinadores do comportamento químico da sílica gel, atuando no processo de adsorção, muito importante para a sua aplicação, e nas reações químicas com moléculas orgânicas e inorgânicas.

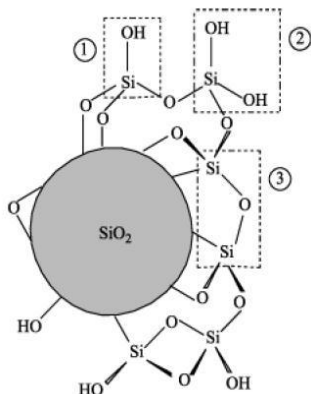


Figura 1: Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos (1) silanol vicinal SiOH; (2) silanol geminal HO-Si-OH e (3) siloxano. (Prado,A.G.S e Faria E.A, 2007)

## 1.2-Organofuncionalização

A organofuncionalização é a modificação da sílica com moléculas orgânicas. Essa modificação pode ser realizada através da adsorção direta ou na síntese da molécula orgânica dentro dos poros da sílica e, pela fixação da molécula através de reações com os grupos silanóis, denominada quimissorção. As reações químicas entre estes grupos silanóis do suporte e os agentes modificadores são, geralmente, chamadas de silanização, onde o agente modificador pode ser um organossilano (clorossilano, iodossilano,...) que apresenta, normalmente, a seguinte composição:  $(X)_3Si(R)Y$ , onde X é um grupo alcóxido ou halogênio, R é um grupo espaçador, geralmente  $(CH_2)_3$  e Y é um grupo do tipo Cl, I, SH,  $NH_2$ . (Ribeiro E.S.,1999; Airoid, C. e Farias, R.F, 2000)

Para uma boa organofuncionalização é necessário que a sílica seja ativada para a eficiente ligação com o agente modificador. Sabendo que os grupamentos OH, presentes nos silanóis, tem grande afinidade por moléculas de água, formando ligações de hidrogênio e promovendo uma esfera de hidratação; seria pouco interessante tentar



funcionalizar a sílica sem a retirada da água, uma vez que os grupos silanóis precisam estar desobstruídos para que a reação ocorra. Sendo assim, esta sílica gel necessita passar por um processo de ativação, conforme esquematizado na Figura 2, para que a água adsorvida sobre a superfície, nos grupamentos silanóis, seja retirada. (Ribeiro E.S.,1999; Prado, A.G.S. e Faria, E.A, 2007)

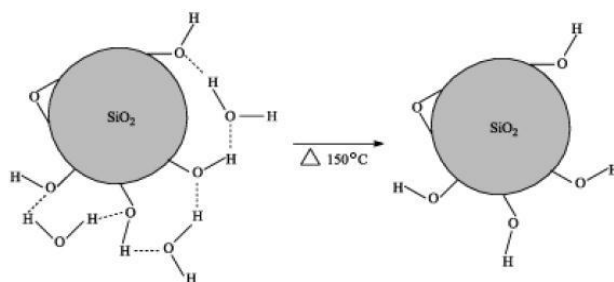


Figura 2: Esquema da remoção da água de hidratação da sílica pelo tratamento térmico, desobstruindo os grupos silanóis. (Prado A.G.S. e Faria E.A., 2007)

### 1.3. O AGENTE MODIFICADOR 3-CLOROPROPILTRIMETOXISSILANO

O composto modificado com o grupo 3-cloropropil (Figura 3) tem como uma importante característica a presença do átomo de Cl. O átomo de cloro é um bom grupo de saída, devido ao fato dele ser um átomo maior que o átomo de carbono. Além disso, sua ligação com o átomo de carbono é mais fraca do que a ligação C-C, já que a sobreposição entre os orbitais 2p do carbono e 3p do cloro ser menos efetiva devido à diferença de tamanho, apresentando uma ligação média de 1,76 Å para C-Cl frente a 1,54 Å para a ligação C-C, sendo, portanto mais longa e conseqüentemente mais fraca. Com relação às entalpias médias de ligação, a ligação C-Cl apresenta um valor 328 KJ mol<sup>-1</sup>, enquanto a ligação C-C apresenta um valor de 348 KJ mol<sup>-1</sup>. Sendo assim, a ligação C-Cl é mais fácil de ser rompida. (Brown T.L.; LeMay H.E.; Bursten B.E, 2005 e Atkins P.; Jones L.)

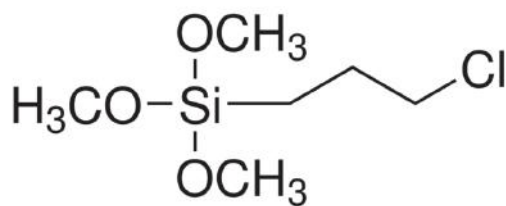


Figura 3: estrutura do 3-cloropropiltrimetoxissilano

#### 1.4 - O corante rosa bengala

O rosa bengala, ou seja, o 4,5,6,7-tetracloro-2',4',5',7'-tetraidrofluoresceína, é um corante que era frequentemente utilizado na composição de colírios, para identificação de células da córnea ou células com lesões. Porém, este corante vem sendo substituído em consultórios oftalmológicos por conter alto índice de toxicidade. (Paulino T.P., 2006)

O rosa bengala também é muito utilizado como marcador fotossensível, pois é facilmente localizado na membrana plasmática de mamíferos, formando altas quantidades de oxigênio singlete e levando estas células a morte. Por isso, seu uso clínico vem sendo evitado, porém estudos pré-clínicos já demonstraram que em quantidades adequadas de droga e luz, o rosa bengala pode ser utilizada com segurança no tratamento de desordem de pele, além de outras terapias fotodinâmicas (Paulino T.P., 2006). A estrutura da rosa bengala é apresentada na Figura 4.

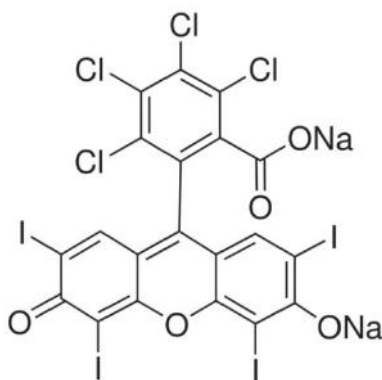


Figura 4: estrutura da rosa bengala.(Paulino T.P.2006)

## 1.5 – Terapia fotodinâmica

Terapia fotodinâmica (TDF) é uma modalidade terapêutica em que há interação de uma luz visível, e um fotossensibilizador. O tratamento envolvendo este tipo de terapia se dá em duas etapas, onde na primeira o paciente ingere uma droga contendo o corante e na segunda etapa do tratamento a luz visível é incidida sobre a parte que se deseja tratar. (Paulino T.P., 2006).

O corante e a luz separadamente não apresentam toxicidade celular, se fornecidos em doses adequadas. Porém juntos levam a produção de espécies reativas de oxigênio, que desencadeiam uma sequência de eventos biológicos que resultam na morte celular, pois o  $^1\text{O}_2$  é citotóxico para o organismo (Machado A. E. H., 2000).

A grande vantagem da terapia fotodinâmica é a diminuição dos efeitos colaterais causados pelo tratamento convencional, uma vez que este tipo de terapia trata especificamente a área afetada pela doença (Paulino T.P., 2006). Lembrando que, no presente trabalho, teste in vitro ou in vivo não foram realizados com material biológico.

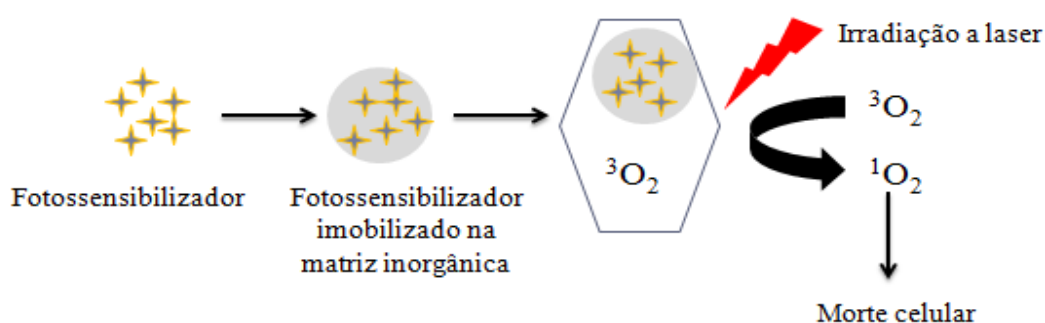


Figura 5: Representação do funcionamento da TFD, onde fotossensibilizador imobilizado na matriz inorgânica é aplicado ao tecido tumoral, onde, após receber uma irradiação luminosa, transfere energia para o oxigênio molecular, gerando espécies citotóxicas, como  $^1\text{O}_2$  levando as células cancerosas à morte.

## **1.6. Espectroscopia por radiação infravermelha**

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas. (BALL, David W, 2005)

Em uma molécula, o número de vibrações e a descrição dos modos vibracionais podem ser previstas a partir da simetria da molécula e da aplicação da teoria de grupo.

Muitos compostos têm como característica a absorção de radiação na região do infravermelho (IV). Essa radiação não tem energia suficiente para promover transições eletrônicas, entretanto, faz os átomos vibrarem mais intensamente em torno de suas ligações covalentes. Como a energia dessas radiações é quantizada, os compostos absorvem-nas em determinadas frequências, desta forma é obtido um espectro, resultante da diferença das intensidades entre uma radiação emitida (conhecida) e uma radiação recebida pelo espectrofotômetro. As bandas são, então, atribuídas à simetria da molécula e às diferentes ligações presentes na mesma (Leite V.D.P., 2010)

As moléculas podem vibrar de diversas maneiras, sendo assim, as massas dos átomos ligados e a rigidez relativa das ligações são fatores determinantes na frequência de vibração. Dessa forma, ligações triplas absorvem em frequências mais altas do que duplas e estas, do que as simples. Com base nos conceitos apresentados, algumas informações relevantes podem ser extraídas de espectros desta natureza de análise, como grupos funcionais específicos, pelo contorno da banda e pela região onde ela se apresenta (Silverstein, Robert M. - Webster, Francis X. - Kiemle, David J, 2006). Um diagrama esquemático de um equipamento de IV é apresentado na figura 6.

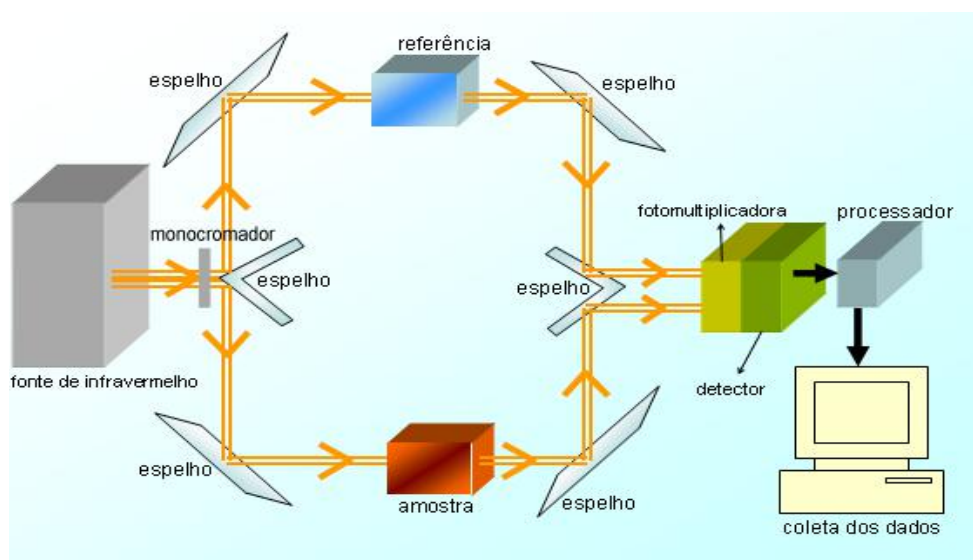


Figura 6: Diagrama esquemático do equipamento de infravermelho

### 1.7-Ressonância magnética nuclear (RMN) de $^{29}\text{Si}$

Em seus primeiros anos desde o seu descobrimento, em 1946 a rmn é utilizada pelos físicos para medir momento magnético, no entanto nos anos 50 foi utilizada como ferramenta muito poderosa para determinação de estrutura molecular. Durante os anos 60coincidentemente com o desenvolvimento de supercomputadores e da transformada de Fourier no final da década a ressonância magnética nuclear se tornou uma técnica fundamental para o estudo de amostras líquidas e dissoluções em laboratórios de química orgânica, porém seu êxito não foi completo, pois a técnica não era eficiente em amostras sólidas, pois tinham que ser solubilizadas ou fundidas previamente. (Lanzuela T.B.)

Um espectro convencional de RMN liquidou ou dissolução contém sinais bem estreitos que contém informação molecular, porém o experimento com sólido produz sinais muito amplos que podem chegar a vários kHz ou até MHz o que impede a informação de maneira fácil., esta variação de sinal impede a obtenção de informações de maneira fácil, principalmente quando se estuda núcleos pouco abundantes como por

exemplo o  $^{13}\text{C}$  (1,1%). A diferença do sólido para o líquido está na mobilidade das moléculas. Em estados líquidos ou em dissolução as moléculas se orientam muito mais rapidamente promovendo as interações anisotrópicas, que estão presentes em amostras sólidas. Desta forma para obtenção de informações de amostras sólidas é necessária aplicação de técnicas especiais. (Lanzuela T.B.)

A ideia de Andrew (1958) e Lowe (1959) para suprir a insuficiência de movimento molecular em sólidos foi a rotação macroscópica da amostra.. Estes autores mostraram que se uma amostra sólida se gira suficientemente rápido ao redor de um eixo que forma um ângulo de  $54.7^\circ$  com a direção principal do campo magnético externo, denominado ângulo mágico, a ampliação dipolar se é feita, e se pode obter espectros de alta resolução. Muitas vezes nos referimos ao *giro do* ângulo mágico como MAS, do inglês “magic angles spinning”. Os requisitos técnicos para girar a amostra a uma frequência de vários kHz eram desalentadores para a época, porém por volta de 1970 os problemas técnicos do MAS estavam resolvidos, apesar disso esta técnica não ganhou muita popularidade e alguns cientistas desenvolveram técnicas alternativas de estreitamento de linhas atuando sobre a sequência de pulsos o que tornava desnecessária o giro da amostra, no entanto estas técnicas mostraram-se complicadas e de difícil aplicação. (Lanzuela T.B.)

Em 1975 Schaefer e Stejskal combinaram o Mas com um método de transferência de magnetização conhecido como polarização cruzada (CP do inglês “*cross polarization*”) que solucionava um grande número de problemas que permitia a obtenção de espectros de  $^{13}\text{C}$ , de alta resolução com uma abundância natural em amostras sólidas aproveitando a polarização do próton. O CP/MAS ganhou o reconhecimento entre os químicos e se tornou um método de rotina para sólidos orgânicos e inorgânicos. (Lanzuela T.B.)

Uma das técnicas mais utilizadas na química para determinar a estrutura de um composto é a ressonância magnética nuclear (RMN). Nesta técnica, onde a frequência de ressonância de um núcleo magnético é afetada pelo ambiente eletrônico e pela presença de outros núcleos nas vizinhanças, é um meio bastante sensível para a determinação de estruturas químicas dos mais variados compostos, inclusive macromoléculas, como proteínas. ( BALL, David,2005)

Para a aplicação da técnica de RMN visando à investigação da estrutura de compostos no estado sólido, como catalisadores a base de sílica, é utilizada uma técnica mais moderna fazendo uso de pulsos. O procedimento consiste em acompanhar as radiações emitidas pelos spins nucleares ao retornarem ao estado de equilíbrio, após serem excitados. Essa técnica, chamada RMN com transformada de Fourier (RMN-TF), tem grande sensibilidade e abre toda tabela periódica à análise espectroscópica de ressonância. Sendo assim, a utilização com o  $^{29}\text{Si}$  possibilita a investigação dos grupamentos ligados a cadeias de siloxanos devido aos valores de deslocamento químico e a quantidade de picos presentes no espectro muito importante para a caracterização dos materiais do presente trabalho. (Lanzuela T.B.)

### **1.8 - Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ )**

Adsorção de gás na superfície de sólidos é um método bastante utilizado para determinar a área superficial específica destes. Esta análise consiste em submeter o material, depois de um pré-tratamento para a retirada de água, a uma faixa de pressões ( $P/P_0$ ) a temperatura baixíssima, normalmente a do nitrogênio líquido. Através desta metodologia, é gerada uma isoterma de adsorção de gás, sendo a quantidade de moléculas de gás adsorvido determinada pelas variações de pressão devido à do gás através do material. Conhecendo a área ocupada por uma molécula de adsorção e usando um modelo de adsorção, a superfície total do material pode ser determinada. O modelo mais usado é a equação de BET de adsorção de multicamadas

$$\frac{P}{P^\circ} = \frac{1}{1 + \frac{C}{V_m}} \quad \text{Equação 1.}$$

Na Equação 1 acima  $P^\circ$  e  $P$  representam a pressão de saturação e, a pressão de equilíbrio do adsorvido, respectivamente;  $V_m$  representa o volume de gás adsorvido para formar uma monocamada,  $V$  o volume de gás adsorvido e  $C$  é uma constante.

### 1.9 - Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis)

A radiação eletromagnética na região do ultravioleta e visível fornece energia fornecida para excitar uma molécula eletronicamente.(Ball. D.W.,2005).

O instrumento usado na espectroscopia UV-Vis é chamado de espectrofotômetro. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) é passada pela amostra. O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra. A intensidade da luz antes de passar pela amostra é simbolizada por  $I_0$ , e a intensidade da luz depois de passar pela amostra é simbolizada por  $I$ . A transmitância da amostra é definida pela razão  $(I / I_0)$ , a qual normalmente é expressa em porcentagem de transmitância (%T). A partir dessa informação, a absorvância da amostra é determinada para esse certo comprimento de onda ou como uma função de uma faixa de comprimentos de onda. Os espectrofotômetros mais sofisticados normalmente fazem isso automaticamente . (Rocha F.R.P.,Teixeira L.S.G., 2004)

Existem dois tipos de espectrofotômetros, a saber: de feixe simples e de feixe duplo, os esquemas da instrumentação para medir absorção de feixe simples e de feixe duplo são apresentados nas figuras 7 e 8, respectivamente.

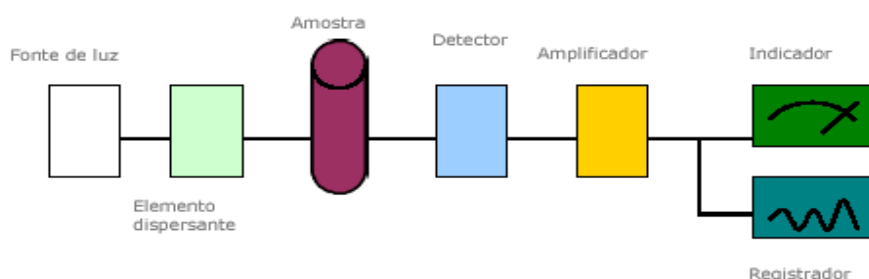




Figura 7: Esquema básico de um instrumento para medir absorção em um sistema de feixe simples

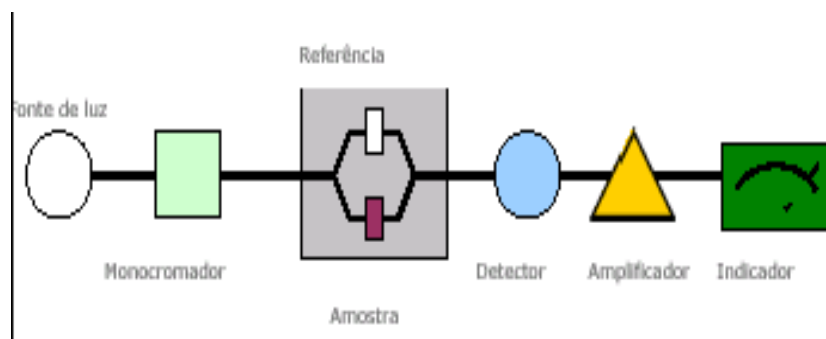


Figura 8: Esquema básico de um instrumento para medir absorção em um sistema de feixe duplo

### 1.10 – Fosforimetria:

Estudos recentes vêm demonstrando que a fosforimetria pode ser utilizada como técnica espectroscópica na área de caracterização de proteínas e polímeros em aplicações farmacêuticas e clínicas, pesticidas polímeros e derivados, poluição atmosférica entre outras. Esta técnica é uma técnica analítica que se fundamenta na detecção dos fótons emitidos por moléculas excitadas, quando as mesmas retornam do seu estado excitado tripleto para seu estado fundamental. A excitação se dá pela absorção de fótons de energia característica na região do UV-Vis, sendo distinguida de fluorescência pelo tipo de transição eletrônica radiativa responsável pela desativação do estado excitado. (Yaneth E.V.C.,2006)

Existe uma nomenclatura apropriada para definir os estados excitados moleculares de onde se originam os fenômenos fotoluminescentes. Quando a direção do spin do elétron promovido para um orbital de maior energia é preservado, tem-se o estado eletrônico singleto. No estado tripleto o spin do elétron promovido é invertido. (Yaneth E.V.C.,2006)

## **2 – OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho foi a organofuncionalização da sílica gel nanométrica usando como agente modificador o 3-cloropropiltrimetoxissilano e sua caracterização com auxílio das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e do ultravioleta-vísivel, além de ressonância magnética nuclear, área superficial específica. Realizar análise fotoquímica com o material modificado com rosa bengala para verificar a geração de oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ), mostrando a possibilidade da futura aplicação desse material em terapia fotodinâmica.

## **3 – PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1- Materiais e Métodos**

#### **3.1.1- Reagentes e Solventes**

- ✓ Sílica nanométrica – Sigma - Aldrich
- ✓ 3-Cloropropiltrimetoxissilano - Sigma - Aldrich
- ✓ Tolueno – Sigma – Aldrich; seco
- ✓ Etanol - Sigma - Aldrich
- ✓ Peneira molecular – Sigma – Aldrich; 3Å; 8-12 mesh
- ✓ Rosa Bengala

#### **3.1.2 - Propriedades Químicas da Sílica nanométrica**

Segundo o fabricante (Aldrich), a sílica nanométrica apresenta uma pureza de 99,5%, com tamanho médio das partículas entre 5-15 nm e área superficial entre 590-690  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  ( $S_{\text{BET}}$ )

### **3.2 -Secagem do Tolueno**

Foi montado um sistema de refluxo utilizando um balão volumétrico de 2 litros. Neste balão foi adicionado 1 litro de tolueno e 2 g de sódio metálico. O sistema foi deixado em refluxo por 2 horas. Em seguida, foi feita a montagem de um sistema de destilação e procedeu-se a destilação do solvente tomando o cuidado de descartar a

primeira e última fração da destilação. A primeira fração continha 50 mL de solvente e a última fração 80 mL. Posteriormente, o tolueno seco foi então armazenado em um frasco contendo 200 g de peneira molecular previamente ativada a 200 °C por 2 horas em estufa.

### **3.3. Organofuncionalização da sílica nanométrica**

Foram pesadas 6,0 g de sílica nanométrica, colocando-as na estufa a 120 °C por 17 horas. Em seguida, o material foi colocado em um balão de fundo redondo e acoplado em uma linha de alto vácuo por cerca de 2 horas, a 140°C, a fim de retirar água ou eventuais moléculas aderidas a superfície da sílica gel.

Posteriormente, adicionou-se ao balão 7 mL de 3-cloropropiltrimetoxissilano e 100 mL do tolueno, este previamente seco em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. O balão foi acoplado em um sistema de refluxo onde a uniformidade de calor no balão foi garantida por banho de silicone. Tal sistema foi deixado em refluxo sob constante agitação a 100 °C por 16 horas.

Após este período reacional, o material sintetizado foi lavado em um extrator Soxhlet com etanol a 70°C por 5 horas, e secado em linha de alto vácuo por 4 horas. Um esquema da organofuncionalização da sílica gel é mostrado na Figura 8.

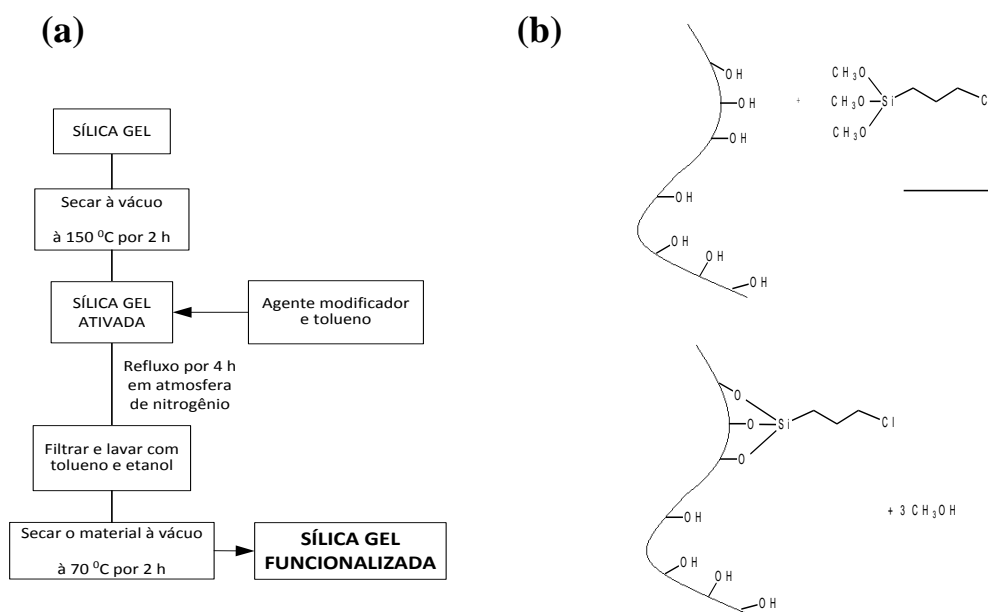


Figura 9 – **(a)** Procedimento geral de organofuncionalização de sílica gel. **(b)** Esquema de síntese da imobilização do agente modificador (3-Cloropropil) trimetoxissilano.

### 3.4 - Imobilização do corante Rosa bengala

O corante Rosa Bengala foi imobilizado sobre a superfície da sílica cloro utilizando-se o procedimento descrito a seguir.

Foi montado um sistema de refluxo e acoplado a este sistema um balão contendo 1g de sílica cloro, 60 mL de solução (5 H<sub>2</sub>O : 1 ETOH), previamente preparado e 0,203g (2,0x10<sup>-4</sup> moles) do corante rosa bengala. Então, a reação ficou ativa por 60 horas a 80 °C até que fosse observada a separação de fases entre o material formado e a solução.

O composto formado e a solução de rosa bengala foram separados por centrifugação. O sólido obtido desta centrifugação foi transferido para um becker e a este adicionou-se 100 ml de etanol. Aqueceu-se por 30 minutos, a aproximadamente 80°C, transferiu-se a solução para os tubos da centrífuga e centrifugou-se novamente. Este procedimento de lavagem foi repetido por 3 vezes para total remoção de moléculas

fisicamente adsorvidas. Finalmente, o sólido resultante que apresentou uma coloração rosada foi seco em estufa a 100 °C por 30 minutos.

### **3.5 - Caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

As análises por infravermelho foram feitas em aparelho da marca Nicolet, modelo Magna-IR 760 Spectrometer. Foram realizadas medidas na região do infravermelho. Em todos os casos, as pastilhas foram prensadas com KBr.

### **3.6 - Caracterização por RMN $^{29}\text{Si}$ aplicado a estado sólido**

A sílica nanométrica com e sem funcionalização foram analisadas por RMN de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido com rotação do ângulo mágico (RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$ ). Para esta análise foi utilizado um aparelho da marca Bruker, DRX-300 (7,05 Tesla); Sonda 4mm; rotor  $\text{ZrO}_2$  4mm, com tampa de Kel. Foi utilizada a técnica de CPMAS, que nos dá uma resposta qualitativa e também a técnica MAS, cujos resultados são quantitativos. A tabela 1 mostra as principais características de cada técnica.

Tabela 1 :Principais características das técnicas de RMN  $^{29}\text{Si}$

| Parâmetros utilizados                   | RMN $^{29}\text{Si}$<br>CPMAS<br>(qualitativo) | RMN $^{29}\text{Si}$ MAS<br>(quantitativo)           |
|---|--|--|
| Seqüência de pulso                      | Polarização cruzada                            | Aquisição direta, com desacoplamento de $^1\text{H}$ |
| Tempo de contato (us)                   | 4000   | -  |
| Velocidade de rotação (Hz)              | 5000   | 5000   |
| Intervalo entre os pulsos (segundos)    | 2  | 60   |
| Numero de acumulações                   | 4000   | 1000   |
| Referência (ppm)                        | Caulinita                                      | Caulinita  |
| Tempo de análise (por amostra/espectro) | 3 horas  | 14 horas   |

### 3.7 - Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ )

As análises de área superficial por BET e a determinação e distribuição de tamanhos de poros foram feitos utilizando um equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1200e, tendo nitrogênio como gás adsorvido a uma temperatura de 196 °C. As análises foram realizadas para a sílica nanométrica pura e para a sílica modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano. Anteriormente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo a 140 °C, até um aumento máximo de pressão correspondente a 2  $\mu\text{mHg min}^{-1}$ .

### 3.8 - Caracterização por UV-Vis

O espectro eletromagnético da sílica organofuncionazida (SilCl) e da Sílica organofuncionalizada imobilizada com corante Rosa Bengala (SilCl-RB) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis da marca Varian, modelo Cary 1E, através

da dispersão em  $\text{CCl}_4$ , em uma cela de quartzo com 0,1 mm de caminho ótico. Este artifício é possível, pois o  $\text{CCl}_4$  tem o mesmo índice de refração da sílica, segundo Gushiken *et. al.*(1985).

### 3.9 – Fosforimetria

Para realização desta medida foi utilizado um fosforímetro F900 da marca Edingurg, com excitação em 620nm com monitoramento de 1200 à 1350, excitação com lâmpada de Xe com abertura de fendas e abertura o detector com fenda 40 e corrente em 784V

## 4 - RESULTADOS e DISCUSSÃO

### 4.1 - Bandas características dos materiais (IV)

Foram feitas análises de infravermelho para verificar se houve a funcionalização da sílica nanométrica. Para fins de comparação, determinou-se igualmente um espectro da sílica nanométrica antes da organofuncionalização. O espectro de infravermelho da sílica nanométrica no seu estado inicial está apresentado na Figura 10. As atribuições para as bandas estão apresentadas na Tabela 2.

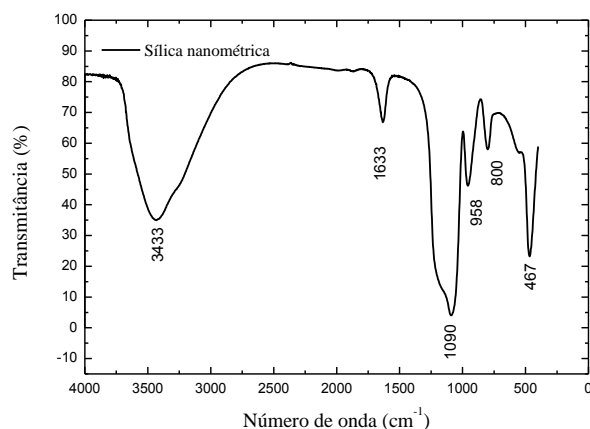


Figura 10 – Espectro de infravermelho da sílica nanométrica

Tabela 2 - Bandas do espectro de IV e suas respectivas interpretações.

| Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Interpretação                                  |
|------------------------------------|--|
| 3433                               | Estiramento da ligação O-H dos grupos silanóis |
| 1633                               | Deformação da ligação H-O-H                    |
| 1090                               | Estiramento ou deformação Si-O-Si              |
| 958                                | Estiramento da ligação Si-OH                   |
| 800                                | Estiramento da ligação Si-O-Si                 |
| 467                                | Estiramento da ligação Si-OH                   |

O espectro de infravermelho da sílica nanométrica funcionalizada é apresentado na Figura 11. A sílica nanométrica modificada com 3-Cloropropiltrimetoxissilano apresenta bandas muito semelhantes as da sílica antes da funcionalização, Figura 10, pois a sílica modificada possui a mesma matriz da sílica modificada. No entanto, a sílica modificada apresenta outra banda referente aos grupamentos adicionados a estrutura primitiva que é a banda 696 cm<sup>-1</sup> que representa uma deformação axial C-Cl (Colthup N.B., Wiberley S.E.)

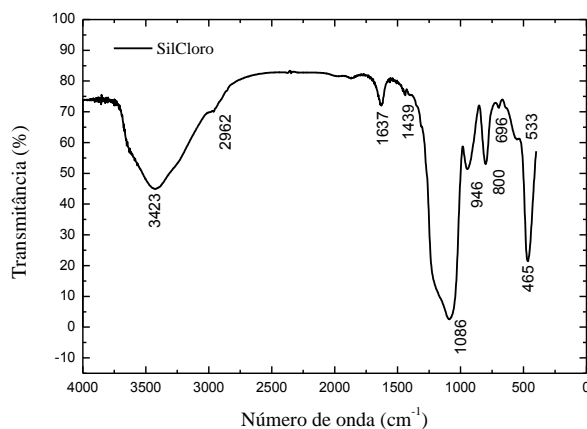


Figura 12 – Espectro de infravermelho da sílica nanométrica organofuncionalizada.

Na Figura 13, temos o espectro de infravermelho da sílica nanométrica imobilizada com o corante e este espectro é praticamente idêntico ao da sílica organofuncionalizada sem a adição da rosa bengala, isso provavelmente se deve ao fato de termos pouco material imobilizado.



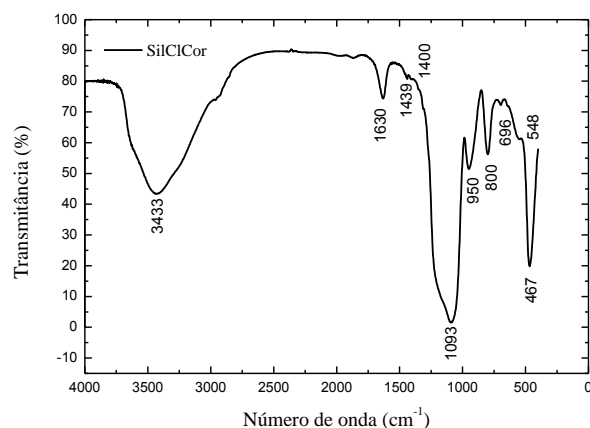


Figura 13 - Sílica nanométrica organofuncionalizada imobilizada com rosa bengala.

A caracterização por IV foi proposta devido a sua sensibilidade, principalmente no que toca aos sítios característicos para sílicas modificadas; no caso, sítios específicos de ligação Si-C, o que indicaria o organofuncionalização da sílica precursora. O espectro da sílica organofuncionalizada foi feito por duas técnicas diferentes com polarização cruzada (CPMAS) que é uma técnica qualitativa e o de aquisição direta (MAS) que é uma técnica quantitativa. A figura 14 nos mostra o espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  da  $\text{SiO}_2$  em seguida é apresentada na figura 15 o espectro da SiICl pela técnica de aquisição direta (MAS) e na sequência, na figura 16 pelo método da polarização cruzada (CPMAS).

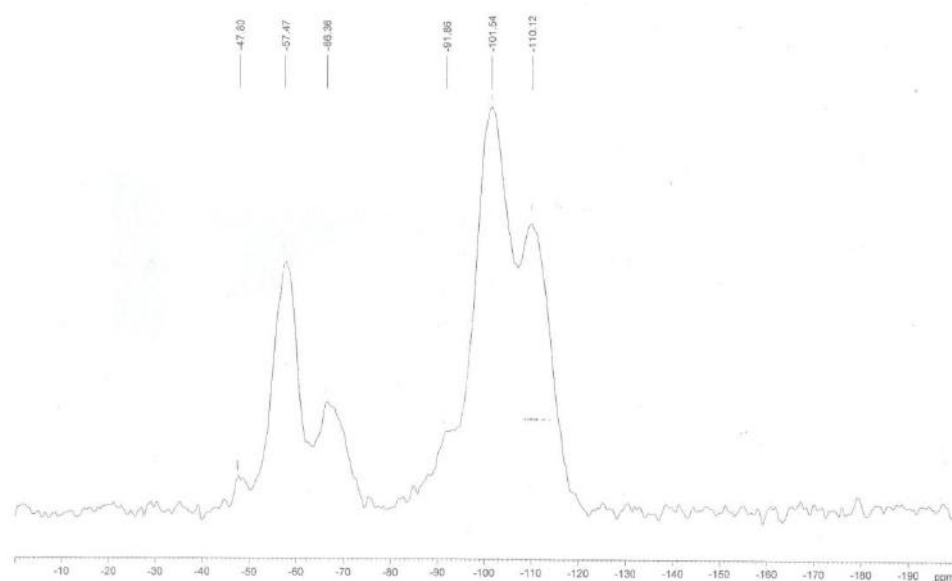
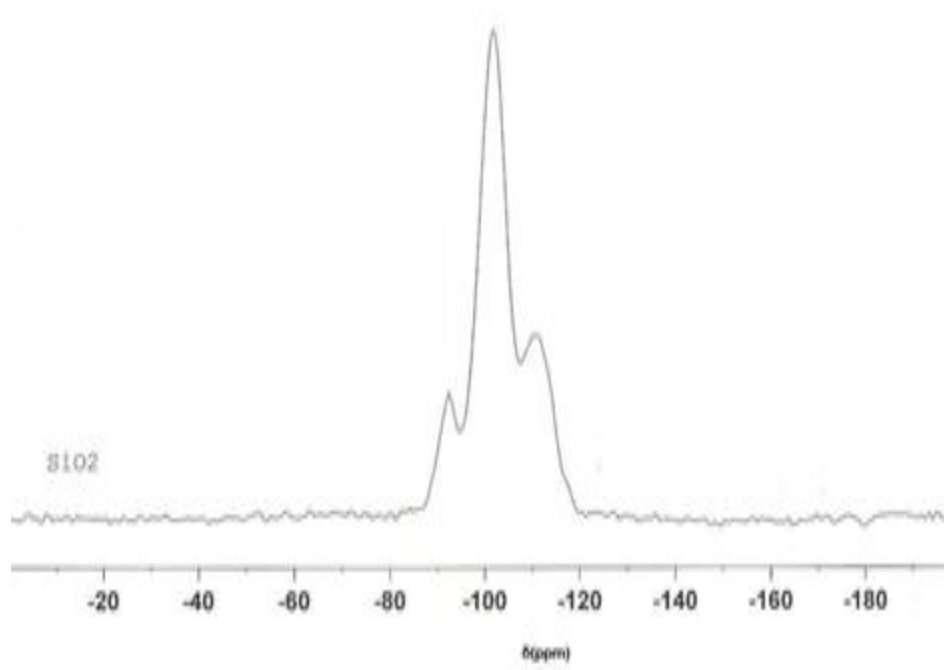


Figura 15: Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  – CPMAS do  $\text{SiCl}_4$

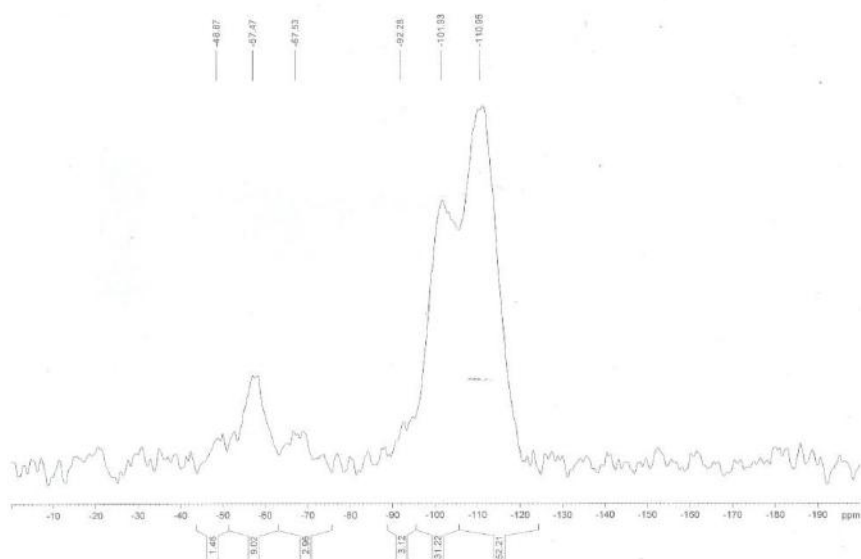


Figura 16: Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  – MAS do SilCl

A tabela 3 contém os resultados da técnica MAS, dando a interpretação de cada pico assinalado nos espectros e suas respectivas porcentagens molar. Os sítios T1, T2 e T3 da tabela 3 nos dá uma indicação de que a modificação da sílica nanométrica ocorreu eficientemente, uma vez que temos uma parte orgânica incorporada a sílica gel”

Tabela 3 - Bandas do espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS e suas respectivas interpretações.

| AMOSTRA | $\delta$ , ppm | Assinalamento |   | % molar |
|---------|----------------|---------------|---|---------|
|         |                | sítio         | Subst. Si                                       |         |
| M13/11  | -49            | T1            | $\text{SiO}(\text{OH})_2(\text{CH}_2\text{-R})$ | 1,5     |
|         | -57,5          | T2            | $\text{SiO}_2(\text{OH})(\text{CH}_2\text{-R})$ | 9,0     |
|         | -67,5          | T3            | $\text{SiO}_3(\text{CH}_2\text{-R})$            | 3,0     |
|         | -92            | Q2            | $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$                     | 3,1     |
|         | -101,9         | Q3            | $\text{SiO}_3(\text{OH})$                       | 31,2    |
|         | -111           | Q4            | $\text{SiO}_4$                                  | 52,2    |

O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$ -29 com polarização cruzada (CPMAS) não é quantitativo, porém auxilia no assinalamento dos sinais de Si que estão próximos de H.

A comparação entre os dois espectros de Si (com polarização cruzada e com aquisição direta) permite visualizar e confirmar que os sinais na região entre -40 e -80 ppm são devidos a Si próximos de H; o mesmo ocorre com os sinais em -92 e em -102 ppm, mais intensos no espectro obtido com polarização cruzada do que no espectro quantitativo. Ou seja o espectro CPMAS nos mostra claramente o grupamento orgânico adicionado ao material, com picos bastante intensos, os quais não apareciam no espectro da sílica pura, já MAS nos informa quantitativamente a fração sílica funcionalizada.

#### **4.3-Espectros na região UV-Vis dos materiais SilCl e SilCl-RB**

O rosa bengala, ou seja, o 4,5,6,7-tetracloro-2',4',5',7'-tetraidrofluoresceína, é um corante, que absorve na faixa de 500 a 600nm.(Paulino T. P., 2006)

A Figura 17 mostra a curva de absorção da SilCl que seria o branco e também a curva da SilCl-RB. Tais espectros nos indicam que a amostra com o corante absorve pouco a luz por volta de 500 nm, o que provavelmente é resultado da pouca quantidade de corante aderido a superfície SilCl. No entanto, esse resultado nos mostra que o corante foi imobilizado na superfície do material. Essa baixa imobilização se deve provavelmente ao cloro ser um grupo de saída menos efetivo se comparado ao iodo, por exemplo.

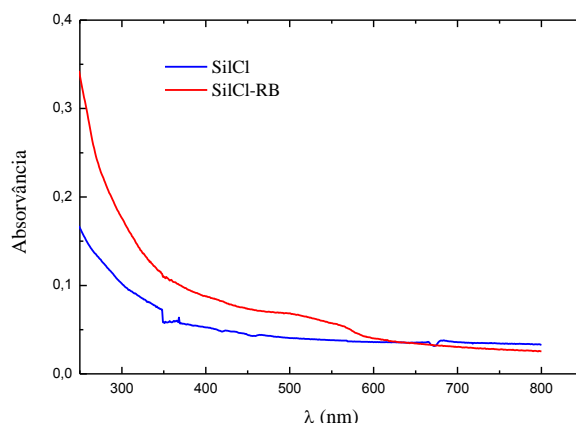


Figura 17 - Espectros de absorção na região UV-Vis dos materiais SilCl e SilCl-RB.

#### 4.4- Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ )

Quanto à área superficial específica do material SilCl, foi encontrado pelo método BET, um valor de  $125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  frente a  $580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  da sílica nanométrica pura (Sil); mostrando que a síntese diminuiu muito a área superficial específica após a etapa de funcionalização, pois as moléculas orgânicas foram ligadas covalentemente aos poros da sílica nanométrica, diminuindo assim sua área, o que indica que houve uma boa funcionalização. Esse resultado também mostra que provavelmente houve a agregação das partículas após a etapa de funcionalização. No entanto, essa agregação não interfere na futura aplicação do material.

#### 4.5- Oxigênio Singlete

O material SilCl-RB produziu oxigênio singlete, pois de acordo com o espectro ilustrado na Figura 18 composto emitiu em 1270 nm o que de acordo com a literatura demonstra a produção de oxigênio singlete. (PAULINO T.P., 2006).

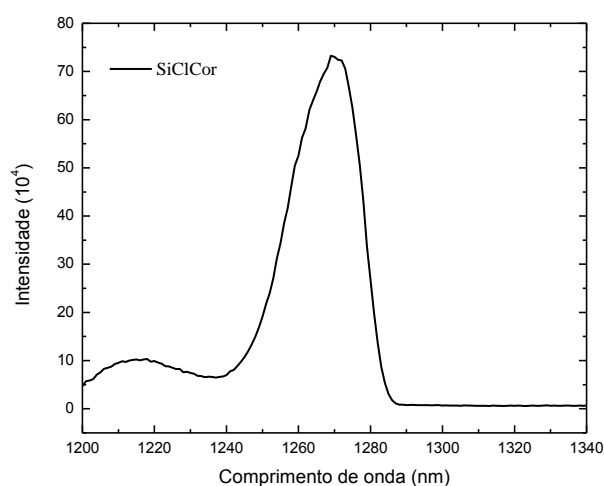


Figura 18 - Medida de oxigênio singleto.

## 5 - CONCLUSÃO

A síntese da sílica organofuncionalizada com o agente modificador 3-cloropiltrimetoxissilano ocorreu de forma satisfatória; demonstrado pelas técnicas de infravermelho, RMN  $^{29}\text{Si}$  e análise de área superficial específica. O material SiCl pode ser utilizado como substrato para a imobilização de espécies fotossensíveis que possam gerar oxigênio singleto. O material SiCl-RB é fotossensível na geração de oxigênio singleto ( $^1\text{O}_2$ ), mostrando a possibilidade da futura aplicação desse material em terapia fotodinâmica.

## Referências Bibliográficas

AIROLDI, C., FARIAS, R.F.; Uso de sílica gel organofuncionalizada com agente sequestrante para metais, *Química Nova*, 2000, volume 23, 496-503.

ATKINS P.; JONES L., Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente.. 5ª Edição, Bookman, São Paulo, 2011.

BALL, D W. Físico-química. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005. 2v

COLTHUP. N. B., WIBERLEY S.E. Introduction to infrared and Raman spectroscopy, .third edition, Academic Press, San Diego New York Boston London Sydney Tokyo Toronto

ROCHA F.R.P., TEIXEIRA L.S.G, Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS, *Quím. Nova* vol.27 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2004

LEITE V.D.P.; Transporte de CO<sub>2</sub> no sistema Solo-Planta-Atmosfera , Dissertação de Mestrado elaborada junto ao programa de pós graduação em física como requisito para obtenção do título de mestre na área física Universidade Federal Paulista, 2010..

TERESA B.L, Instituto de Tecnologia Química (UPV CSIC), Ressonancia Magnética Nuclear de Sólidos, Valência

MACHADO A. E. H. Terapia fotodinâmica : princípios, potencial de aplicação e perspectivas. *Química Nova*, v. 23, n. 2, 2000, p. 237-243.

NEDELCEV, T.; KRUPA, I.; LATH, D.; SPÍRKOVA, M.; The leaching of Rhodamine B, Naphthol Blue Black, Metanil Yellow and Bismarck Brown R from silica deposits on polyester and viscose textiles; *J Sol-Gel Sci. Technology*; 2008, 46, 47–56.

PAIM L.L.Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel. **Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, como requisito para a obtenção do título de Mestre** Universidade estadual paulista “júlio de mesquita filho” Faculdade de engenharia de ilha solteira Departamento de física e química, 2007

PAULINO T.P. Ação de corantes fotossensíveis em meio homogêneo e micro heterogêneo de lipossomos no controle do crescimento de *streptococcus mutans*. **Tese apresentada como parte da obtenção do título de doutor em ciencias na area química**, faculdade de filosofia ciências e letras de Ribeirão preto da Universidade de São Paulo, 2006

PRADO, A.G.S., Química verde, os desafios da química do novo milênio, *Química nova*, 2007, volume 28 No 3, 544-447, 2005

PRADO, A.G.S., FARIA E.A, Aplicação e modificação química da sílica gel obtida da areia, *Química nova*, 2007, volume 26 No 5, 738-744, 2003

BROWN T.L.; LEMAY H.E.; BURSTEN B.E, Química: A ciência central.; 9ª Edição, Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2005.



RIBEIRO, E.S. , Estudo das atividades eletrocatalíticas das ftalocianinas de Co(II) e Fe(II) tetrassulfonadas suportadas sobre sílica gel quimicamente modificada com íon piridínio, **Tese de dissertação de mestrado**, UNICAMP, Campinas - SP, 1999.

SILVA, A.L.P.; Sousa, K.S.; Germano, A.F.S.; Oliveira, V.V.; Espinola, J.G.P. Fonseca, M.G.; Airoidi, C.; Arakaki, T.; Arakaki, L.N.H.; A new organofunctionalized silica containing thioglycolic acid incorporated for divalent cations removal a thermodynamic/basic center interaction, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 332, 144-149.

SILVA, R.B.; Silva, C.R.; Airoidi, C.; Collins, C.H.; Jardim, CSF; Preparation and characterization of a new HPLC C18 reversed phase containing thiocarbamate groups, *Microchemical Journal* , 2006, 82, 150-158

SILVERSTEIN, ROBERT M. - WEBSTER, FRANCIS X. - KIEMLE, DAVID J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, Editora LTC, 7ª edição , 2006

SOUSA, K.S.; FILHA, V.L., PINTO, V.H., FONSECA, M.G., ESPÍNOLA, J.G.P., ARAKAKI, L.N.H., Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico, *Química nova*, 2007, volume 30, 528-534.

VILAR.B.C, BENVENUTTI E V, SILVA M.M. Sílica quimicamente modificada com os grupos p-fenitidina e p-fenilenodiamine usadas como adsorventes para  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  em solução aquosa e etanólica *Química nova*, volume 31 No 2, 285-289, 2008

YANETH E V C., Fosforimetria na temperatura ambiente com uso de microemulsões sem detergente: desenvolvimento de método e aplicação na determinação de carbazol e dibenzotiofeno em amostras orgânicas líquidas. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Analítica.2006